

탄소섬유 및 탄소복합재의 물리적/기계적 특성에 대한 고온열처리의 영향 연구

김동규 · 하현승 · 박인서 · 임연수 · 윤병일

국방과학연구소 고분자 복합재료연구실

A Study on the Effects of High Temperature Heat Treatment on the Physical and
Mechanical Properties of Carbon Fiber and Carbon Composites

Dong-Kyu Kim, Hun-Seung Ha, In-Seo Park, Yun-Soo Lim, Byung-Il Yoon

Polymer and Composites Materials Research Team, Agency for Defense Development

초 록 PAN계 탄소섬유 roving 및 fabric을 2170°C에서 열처리 하였다. 열처리를 행하지 않은 탄소섬유 fabric과 행한 것을 사용하고, Autoclave를 이용하여, CFRP와 GFRP의 성형체를 제조하였다. 열처리를 행한 탄소섬유 roving과 행하지 않은 것 및 두 종류의 성형체의 분석을 통하여, 열처리에 따른 탄소섬유 및 탄소복합재의 물리적·기계적 특성변화를 연구하였다. 열처리 후 섬유의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 탄소섬유의 직경이 6.8 μm 에서 6.4 μm 으로 감소하였으며, 열중량분석을 행한 결과 내산화성이 증진되었음을 알았다. 단섬유인 장실험 결과 인장강도는 탄소섬유의 $(3.11 \pm 0.32) \times 10^3 \text{ MPa}$ 에서 열처리 섬유의 $(1.87 \pm 0.26) \times 10^3 \text{ MPa}$ 으로 감소되었으나, 탄성율은 탄소섬유의 $(1.94 \pm 0.06) \times 10^5 \text{ MPa}$ 에서 열처리 섬유의 $(2.02 \pm 0.11) \times 10^5 \text{ MPa}$ 로 증가하였다.

충간단단강도 측정 실험을 한 결과 그 값이 CFRP($148.8 \pm 1.6 \text{ MPa}$)가 GFRP($82.2 \pm 1.1 \text{ MPa}$)에 비하여 높음을 알 수 있었고, torch test 결과 CFRP는 충간분리 없이 매끄러운 삭마가 일어나나, GFRP는 충간분리가 발생함을 알 수 있었다.

Abstract PAN-based carbon fiber roving and fabric were heat treated at the temperature of 2170°C. Using non-heat treated and heat treated fabric, greenbodies of CFRP and GFRP were manufactured in the Autoclave. After the analysis of heat treated and non-heat treated carbon fiber roving and two types of greenbodies, the variations of physical and mechanical properties of carbon fibers and greenbodies with heat treatment were studied. Observing the cross-section of carbon fiber with SEM, we knew the diameter of carbon fiber was decreased from $6.8\mu\text{m}$ to $6.4\mu\text{m}$. The results of TGA showed that the oxidation resistance was enhanced after heat treatment. The tensile strength of carbon fiber was decreased from $(3.11 \pm 0.32) \times 10^3 \text{ MPa}$ to $(1.87 \pm 0.26) \times 10^3 \text{ MPa}$, but tensile modulus was increased from $(1.94 \pm 0.06) \times 10^5 \text{ MPa}$ to $(2.02 \pm 0.11) \times 10^5 \text{ MPa}$ after heat treatment.

The interlaminar shear strengths of CFRP and GFRP were $148.8 \pm 1.6 \text{ MPa}$ and $82.2 \pm 1.1 \text{ MPa}$, respectively. Torch test showed that CFRP was abraded smoothly but GFRP was delaminated.

1. 서 론

탄소섬유는 19세기 말에 T.A. Edison이 천연고분자 섬유를 열분해시켜 백열전구의 필라멘트로 사용한 것이 최초이다. 그 뒤 80년 후에 UCC는 Rayon으로부터 탄소섬유를 제조하였으며, 1960년대 말에 PAN process의 도입으로 고성능 탄소섬유가 제조되기 시작하였다¹⁾.

탄소섬유의 특징으로는 밀도가 낮으면서도 ($1.4 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$), 탄성계수 ($\sim 6.9 \times 10^5 \text{ MPa}$) 및 인장강도 ($> 2.1 \times 10^3 \text{ MPa}$)가 매우 높을 뿐만 아니라 2500°C 이상의 고온에서도 이러한 강도가 유지된다는 점이다²⁾. 또한 이 재료는 화학적 혼합물이나 합금이 아니고 90% 이상의 순수 탄소로 구성되는 인공 물질이며 $6 \sim 10 \mu\text{m}$ 의 직경을 갖는 매우 가느다란 섬유이다.

탄소섬유는 섬유의 구조와 crystallite의 배향성에 따라 Type I, Type II, Type III 등의 세가지로 분류되며, Type I 탄소섬유는 매우 흑연화가 잘 되어있고, 탄성계수가 크며, 구조 재로 사용될 때 stiffness가 매우 큰 특성을 가지고 있으며, Type II 탄소섬유는 낮은 온도에서 열처리되어, 탄성계수는 작으나, 기계적 강도가 크다. Type III 탄소섬유는 crystallite가 무질서하게 배열되어 있고, 탄성계수와 기계적 강도는 작으나, 가격이 저렴하다는 장점이 있다³⁾. 탄소섬유는 제조원료에 따라 PAN계, rayon계, pitch계 등이 있으며, 특히 PAN계는 원료고분자가 비교적 저렴하고, 제조공정이 간단하며, 탄소수율이 높다는 등의 장점으로 인하여 널리 사용된다.

탄소섬유는 이와 같은 뛰어난 특성으로 인하여, 고성능 복합재의 보강재로 사용되어, 항공 및 우주분야에서 널리 이용되고 있으며, 이때 복합재의 특성은 탄소섬유의 물성에 의하여 크게 좌우된다. 예로서 탄소섬유를 보강재로 해서 제조되는 탄소/탄소 복합재료는 brake disk, gas turbin blade, rocket nozzle, reentry space shuttle의 leading edge 등과 같은 고온이 요구되는 곳에 사용되며, 또한 생체와의 적합성이 뛰어나서 인공관절, 인공뼈, 인공심장판막등의 생체재료로도 사용된다⁴⁾. 한편, 탄소섬유의 특성개선을 위하여, 흑연화 열처리를 행한다는 것은 널리 알려져 있다⁵⁾.

따라서 본 연구에서는 PAN계인 태광산업의 ACELAN TZ-307 3K 탄소섬유 roving과 8매주자직(8-harness satin, 이하 8-HS) fabric을 고온 흑연화 열처리하였고, 열처리시킨지 않은 fabric으로 탄소섬유강화 플라스틱(Carbon Fiber Reinforced Plastic, 이하 CFRP)를 제조하고, 고온 열처리시킨 fabric으로 고온 흑연화 열처리된 탄소섬유 강화 플라스틱(Graphitized Carbon Fiber Reinforced Plastic, 이하 GFRP)를 제조한 다음, 열처리에 따른 탄소섬유 및 탄소복합재 성형체(greenbody)의 물리적/기계적 특성변화를 연구하였다.

2. 실험

2-1. 고온 열처리

태광산업의 ACELAN TZ-307 3K 탄소섬유

roving 및 8-HS fabric을 Fig. 1에 나타낸 cycle에 따라서, Thermal Technology Inc.사의 모델명 1100-3560-W1 흑연저항로를 사용하여, 고온 흑연화 열처리를 행하였다.

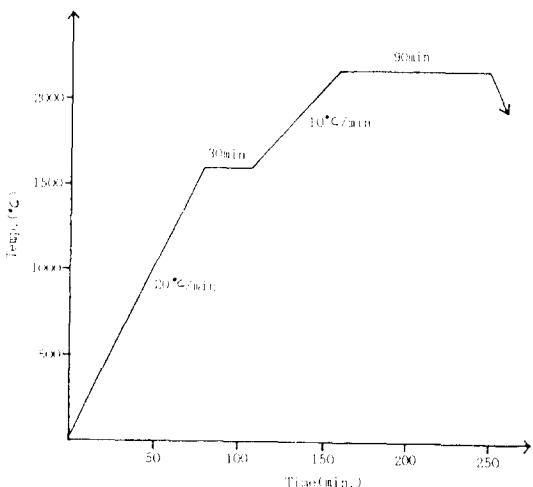


Fig. 1. The high temperature heat treatment cycle.

상온에서 1600°C까지는 20°C/min의 속도로 승온하였고, 1600°C에서 30분을 유지시키고, 2170°C까지 10°C/min의 속도로 승온한 후, 2170°C에서 1시간 30분동안 유지시킨 다음로 냉하였다.

고온 열처리공정중 Ar분위기를 유지시켜, 탄소섬유의 산화를 방지 하였다.

2-2. 주사전자현미경(SEM) 관찰

탄소섬유 roving 및 고온 열처리 탄소섬유 roving의 형상과 직경을 알아보기 위하여, Jeol사의 JXA-840A 주사전자현미경을 이용하여, 탄소섬유와 고온 열처리 섬유를 관찰하였다. 이때 보다 뚜렷한상을 얻기 위하여, 시편을 Au coating한 다음, 주사전자현미경으로 관찰하였다.

2-3. X-선 회절 분석

탄소섬유 roving과 고온 열처리 탄소섬유 roving의 결정화 정도를 알아보기 위하여, Jeol사의 JDX-8030 X-Ray Diffractometer를 사용하여 X-선 회절분석을 행하였다.

이때 사용된 X-ray는 Ni-filtered Cu K α X-ray이었으며 측정각도는 20°~70°이었다.

2-4. 열중량 분석

Dupont 1090 열분석 장치를 사용하여 열중

양분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 행하여, 탄소섬유 roving 및 고온 열처리 탄소섬유 roving의 산화저항성을 평가하였다. TGA 시편은 섬유를 절단하여 10mg정도의 무게를 갖도록하여 준비하였다. 상온에서 1000°C까지 10°C/min의 승온속도로 linear heating을 하면서 무게의 변화를 관찰하였고, gas의 유입없이 air분위기 중에서 열중량 분석을 하였다.

2-5. 단섬유 인장실험(Single filament tensile test)

Himadzu사의 Autograph AGS-5B 장비를 사용하여, 100g의 load cell로서 1mm/min의 cross-head speed로, 탄소섬유 roving 및 고온 열처리 탄소섬유 roving의 단섬유 인장실험을 하였다.

이때 시편은 ASTM D3379-75에 근거하여 준비하였다.

2-6. Greenbody성형 및 밀도 측정

고온 열처리를 하지 않은 것과 고온 열처리를 행한 3K 8-HS fabric과 코롱유화(주)의 resol형의 폐놀수지(상품명: KRD-HM2)를 사용하여, Fig. 2에 나타낸 성형 cycle로서 자체 개발한 Autoclave를 이용하여 CFRP와 GFRP를 제조하였다. 제조된 CFRP와 GFRP에 대하여 ASTM C373-88에 근거하여 bulk density와 apparent porosity를 측정하였다.

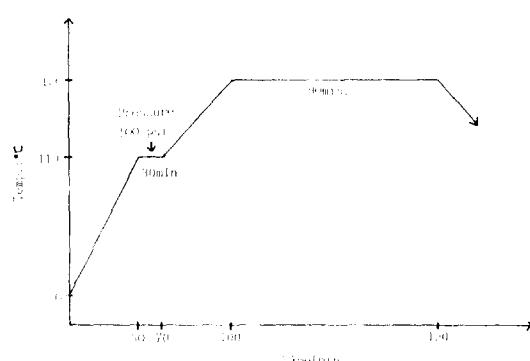


Fig. 2. The cure cycle of greenbodies

2-7. 총간전단강도 측정

ASTM D2344-84에 근거하여 Instron Model 4505 장비로서 3-point bending test를 행하고, 4/1의 Span/Depth ratio, 1.3mm/min의 cross-

head speed에서 CFRP와 GFRP에 대하여 총간전단강도(Interlaminar Shear Strength, ILSS) 측정을 하였다. 이때 실험은 각 greenbody당 5개의 시편을 준비하여 실시하였다.

2-8. Torch Test

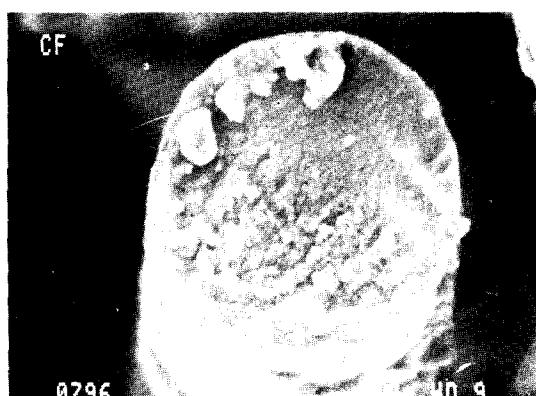
Oxyacetylene burner에서 나오는 hot gas flame이 끈질하게 분산되는 분위기 하에서 CFRP와 GFRP의 상대적인 삐마특성을 비교하기 위하여 ASTM E285-80에 의거하여 torch test를 행하였다. 이때 시편 크기는 길이와 넓이가 $101 \pm 1.0\text{mm}$ 이고 두께는 $7.0\text{mm} \pm 0.3\text{mm}$ 이었다. Torch tip과 flat panel 형태의 시편 표면과의 거리는 20mm, 화염각도는 90° , oxygen과 acetylene 혼합가스의 비율($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_2$)은 4:1이었다.

3. 결과 및 고찰

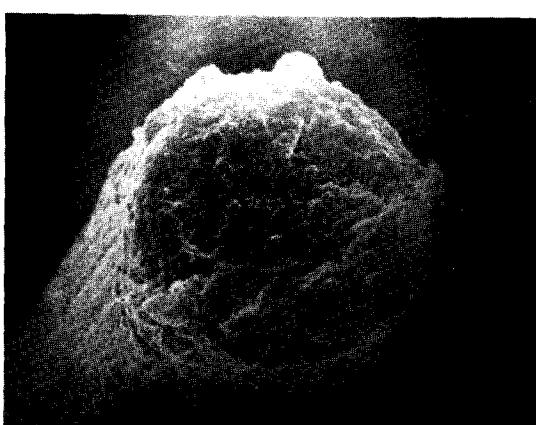
Fig. 3은 탄소섬유와 고온 열처리 섬유의 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다. 탄소섬유 및 고온 열처리 섬유의 직경이 각각 $6.8\text{ }\mu\text{m}$ 과 $6.4\text{ }\mu\text{m}$ 임을 알 수 있다. 즉 탄소섬유의 고온 열처리 결과 직경이 줄어들음을 알 수 있다.

일반적으로 탄소재료를 열처리하면 휘발분이 제거되고, crystallite의 배향성과 규칙성이 증가되며, inter-layer spacing이 줄어들고, crystallite size가 커진다는 것이 잘 알려져 있다⁶⁾. 고온 열처리 결과 탄소섬유의 직경이 감소하는 원인은 위와 같은 이유 때문이라고 추측된다.

Fig. 4에 탄소섬유와 고온 열처리 섬유의 X-선 회절 결과를 나타내었다. 고온 열처리 결과, X-선 회절 peak의 모양이 약간 sharp해지고, c축에서의 결정면간 거리인 $\bar{c}/2$ 는 탄소섬유의 3.581\AA 에서 고온열처리시킨 섬유의 경우 3.450\AA 으로 감소함을 알 수 있다. 한편 43° 균처와 53° 부근의 2θ 값을 갖는 peak의 모양이, 고온 열처리 시킨 섬유에서 훨씬 더 sharp 해짐을 알 수 있다. 탄소섬유를 고온 휙연화 열처리하면, stacking fault와 layer내의 결함(defect)이 제거되고, crystallite의 배향성과 규칙성이 증가되어, $\bar{c}/2$ 가 감소된다. 휙연화결정의 $\bar{c}/2$ 는 3.35\AA 이며, 일반적으로 $\bar{c}/2$ 가 3.40\AA 이하일 때 충분한 휙연화가 되었



(a) Carbon Fiber



(b) HTT(2170°C) Carbon Fiber

Fig. 3. SEM micrographs showing the appearance of Carbon Fibers

- (a) Carbon Fiber
- (b) HTT(2170°C) Carbon Fiber

다고 알려져 있다¹⁾. 한편 PAN계 탄소섬유는 pitch계등 다른 탄소섬유에 비하여 흑연화가 잘 일어나지 않는다고 알려져 있다. E. Fitzer 등에 의하면, PAN계 탄소섬유는 $c/2$ 가 보통 3.55 \AA 정도이며 PAN계 탄소섬유는 흑연화가 잘 일어나지 않으므로, 2000°C 이상으로 열처리 한 후에도 $c/2$ 가 3.44 \AA 이상으로 남아있는 반면에, 일조흑연 제조용 원료인 1200°C 에서 하소(calcination)시킨 graphitizing petroleum coke의 경우에는, $c/2$ 가 처음에는 3.46 \AA 이었으나 흑연화열처리 후에는 3.36 \AA 으로 감소한다고 하였다¹⁾. 또한 D. B. Fischbach등은 crystallite subregion이 highly ordered graphite crystalline structure로 재배열하는 진정한 흑연화는 약 2200°C 이상에서 일어난다고 하였다⁸⁾. 본 연구에서 사용한 탄소섬유는 흑연화가 잘 일어나지 않는 PAN계 탄소섬유라는 점과, 고온 흑연화 열처리 온도가 2170°C 로서 진정한 흑연화가 일어나기 시작한다고 알려진 2220°C 에 비하여 낫다는 사실로부터 추측해 볼때, 충분한 흑연화는 일어나지 않은 것으로 생각된다. 그러한 사실은 Fig. 4으로부터 고온 열처리시킨 탄소섬유의 X-선 회절 peak의 모양이 아주 sharp하지는 않고, 또한 $c/2$ 가 3.45 \AA 으로서 진정한 흑연화가 일어난 것으로

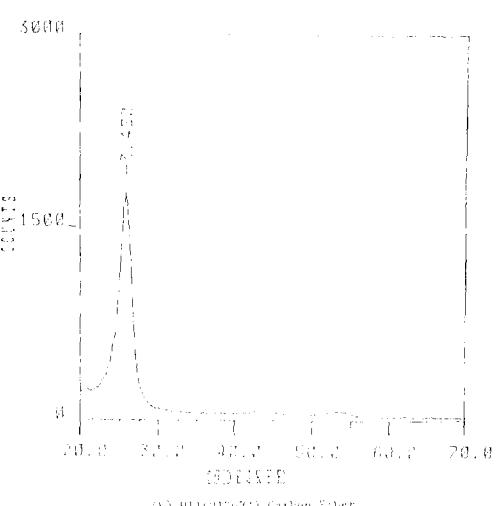
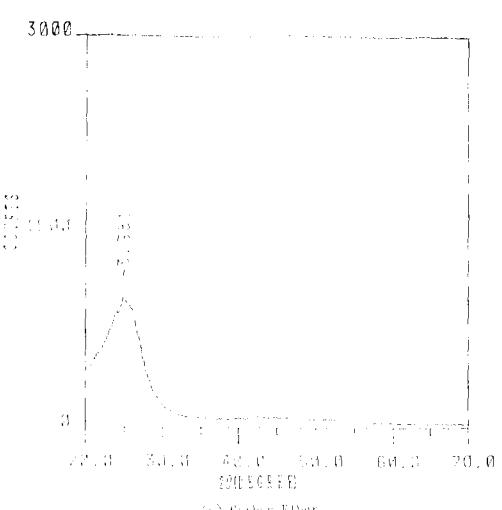


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Carbon Fibers.

- (a) Carbon Fiber
- (b) HTT(2170°C) Carbon Fiber

언화는 약 2200°C 이상에서 일어난다고 하였다⁸⁾. 본 연구에서 사용한 탄소섬유는 흑연화가 잘 일어나지 않는 PAN계 탄소섬유라는 점과, 고온 흑연화 열처리 온도가 2170°C 로서 진정한 흑연화가 일어나기 시작한다고 알려진 2220°C 에 비하여 낫다는 사실로부터 추측해 볼때, 충분한 흑연화는 일어나지 않은 것으로 생각된다. 그러한 사실은 Fig. 4으로부터 고온 열처리시킨 탄소섬유의 X-선 회절 peak의 모양이 아주 sharp하지는 않고, 또한 $c/2$ 가 3.45 \AA 으로서 진정한 흑연화가 일어난 것으로

보는 3.40 \AA 보다 더 크다는 사실로부터 확인할 수 있다.

탄소섬유와 고온 열처리시킨 섬유의 TGA 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 탄소섬유는 651.3°C 에서 무게감량이 시작되어, 685°C 근처에서 50%의 무게손실이 일어나나, 고온 열처리시킨 섬유는 675.4°C 에서 무게감량이 시작되어, 720°C 부근에서 50%의 무게손실이 일어난다.

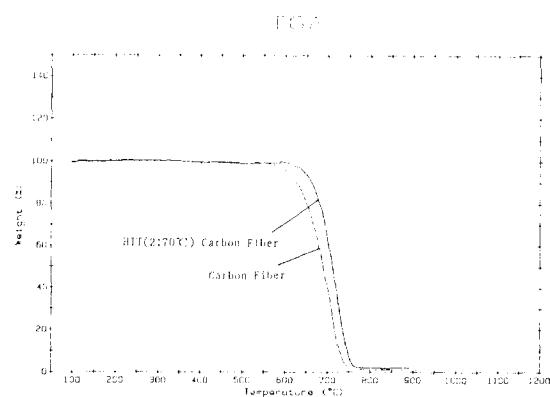


Fig. 5. TGA thermograms of Carbon Fibers.

즉 고온 열처리 결과 무게감량이 시작되는 온도가 더 높아지고, 같은 무게감량 즉 50%의 무게감량이 일어나는 온도가 더 높은 것으로 보아, 섬유의 산화 저항성이 높아졌음을 알 수 있다. 일반적으로 탄소섬유는 산화 저항성이 낮기 때문에, 고온 응용시 큰 문제점이 발생한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 탄소섬유 표면에 ceramic coating을 행하거나, 탄소섬유에 대하여 bulk chemical modification을 하기도 한다. 탄소섬유의 산화저항성을 탄소섬유 표면의 active site 농도와, 탄소섬유의 결정화도, 그리고 유기불순물의 존재와, active site로의 반응기체의 확산에 의해 영향을 받는다⁹⁾. 고온 열처리 결과 산화저항성이 증진된 이유는, 이와같이 탄소섬유의 결정화도가 높아지고, 탄소섬유 표면의 active site 농도가 줄어들며, 산화를 촉진시키는 유기불순물의 함량이 줄어들었기 때문으로 생각된다.

한편 G. Savage는 탄소/탄소 복합재료를 흑연화 열처리 할 때 산화저항성이 증진된다고 보고 하였다¹⁰⁾.

Table 1에 탄소섬유 및 고온 열처리시킨 탄소섬유의 단섬유 인장실험 결과를 실었다. 고온 열처리 결과 강도는 탄소섬유의 $(3.11 \pm 0.32) \times 10^3\text{ MPa}$ 에서 $(1.87 \pm 0.26) \times 10^3\text{ MPa}$ 으로 크게 감소한 반면, 탄성계수는 탄소섬유의 $(1.94 \pm 0.06) \times 10^5\text{ MPa}$ 에서 $(2.02 \pm 0.11) \times 10^5\text{ MPa}$ 으로 적은 폭으로 증가했음을 알 수 있다.

Table 1. The results of single filament tensile test

Property	Tensile Strength ($\times 10^3\text{ MPa}$)	Elastic modulus ($\times 10^5\text{ MPa}$)
Kinds of Carbon Fibers		
Carbonized Carbon Fiber	3.11 ± 0.32	1.94 ± 0.06
HTT(2170°C) Carbon Fiber	1.87 ± 0.26	2.02 ± 0.11

PAN계 탄소섬유의 강도는 열처리 온도에 따라 증가하다가 1500°C 근처에서 최대에 도달한 후, 계속적으로 온도를 상승시키면 강도는 더욱 감소한다¹¹⁾. 열처리 온도를 상승시킴에 따라서 강도가 감소하는 이유를, Johnson 등은 고온에서 작은 crystallite 사이에서 가교결합(cross-linking)을 일으키는 비정질상의 탄소(amorphous carbon)가 제거되기 때문이라고 하였으며¹²⁾, Jones 등은 고온에서 열처리시킨 탄소섬유를 냉각시킬 때 basal-plane crack이 형성되기 때문이라고 하였다¹³⁾.

한편 고온에서 열처리를 하면, 탄소섬유내의 우선배향성 즉 결정화도가 증진되기 때문에, 열처리 온도를 증가시킴에 따라서 탄성계수는 계속 증가된다¹²⁾. 본 실험에서의 고온 열처리 결과 Fig. 4에서 알 수 있었듯이, 충분한 흑연화는 일어나지 않은 것으로 본다. 따라서 2170°C 에서의 열처리 결과, 가교결합을 일으키는 비정질상이 제거되고, 냉각시의 crack 형성등의 이유에 의해 강도는 크게 감소되나, 흑연화 즉 결정화가 충분히 일어나지 않아서 탄성계수는 크게 증가하지 않은 것으로 본다.

Table 2에 성형한 CFRP와 GFRP에 대하여 bulk density와 apparent porosity를 측정한 결과를 실었다. 두 성형체에 있어서 bulk density는 서로 비슷하나 apparent porosity는 CFRP가 7.68%로서 GFRP의 10.66%에 비하여 다소 낮음을 알 수 있다.

GFRP와 CFRP의 계면결합 강도를 알아보기 위하여 ILSS 실험을 하였으며 그 결과를

Table 2. The results of density measurement and ILSS test

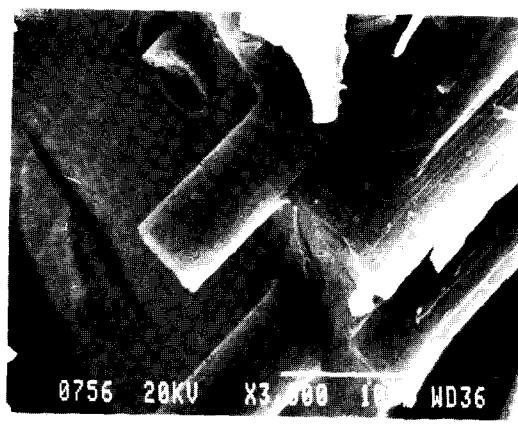
Property Material	Bulk Density (g/cm ³)	Apparent Porosity(%)	ILSS(MPa)
CFRP	1.490	7.68	148.8±1.6
GFRP	1.493	10.66	82.2±1.1

Table 2에 실었다. 한편 Larson등은 복합재료에서 ILSS 결과가 섬유와 매트릭스 사이의 계면결합강도와 적접적으로 관계된다고 보고하였다¹⁴⁾. CFRP와 GFRP에 있어서 층간전단 강도는 각각 148.8±1.6 및 82.2±1.1(Mpa)을 나타내었다. 이러한 결과는 탄소섬유의 열처리 온도를 상승시킬수록 탄소섬유 복합재의 ILSS가 감소된다고 하는 Daukeys등의 보고

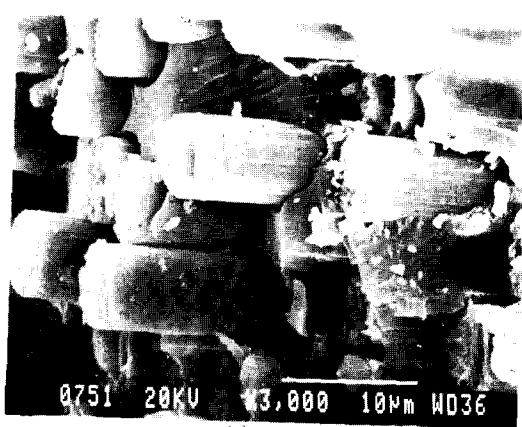
와 잘 일치된다¹⁵⁾. CFRP와 GFRP의 계면결합 특성을 보다 면밀하게 알아보기 위하여 ILSS 실험을 행한 시편을 SEM으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. CFRP의 경우 섬유와 매트릭스가 서로 잘 결합되어 있고 섬유의 pull-out이 적은 것으로 보아 계면결합이 잘 되어있음을 알 수 있으며, GFRP는 섬유와 매트릭스 사이의 계면에서 결합이 끊어져 있고 섬유의 pull-out이 많은 것으로부터 계면결합이 잘 되어 있지 않음을 볼 수 있다. Table 2의 결과에서 GFRP가 CFRP에 비하여 apparent porosity가 높은 것은, ILSS 결과에서 볼 수 있듯이 GFRP의 경우 계면결합이 잘 되어있지 않아서 섬유와 매트릭스 사이의 계면에서 많은 기공이 존재하기 때문으로 생각된다.

CFRP와 GFRP의 내열특성을 비교분석하기 위하여 행한 torch test 결과, CFRP의 경우 시편두께가 7.38mm이고 torch test시 화염이 시편을 관통하는데 걸리는 시간을 나타내는 burnthrough time이 3분 37초 이었으며, 충간분리없이 매끈하게 burnthrough됨을 관찰할 수 있었다. 반면에 GFRP의 경우에는 시편두께가 7.15mm이고 3분 48초의 burnthrough time을 나타내었으나, 충간분리가 일어남을 관찰할 수 있었다.

CFRP 및 GFRP에 대한 내열특성을 보다 자세히 알아보기 위하여, torch test 후에 화염이 접촉된 시편의 표면을 SEM으로 관찰하였으며 이를 Fig. 7에 나타내었다. CFRP의 경우에는, 탄소섬유 사이에 매트릭스가 균일하게 분포되어 있고 탄소섬유가 균일하게 삐마됨을 관찰 할 수 있다. 한편 GFRP의 경우에는, 탄소섬유들 사이에 매트릭스의 존재를 관찰 할 수 없고, 탄소섬유가 불균일하게 삐마됨을 볼 수 있다. 즉 미세조직 관찰 결과 CFRP의 삐마특성이 GFRP에 비하여 더 뛰어남을 알 수 있다. torch test시에는 산화에 의한 손실과, 고속 화염에 의한 기계적 손실에 의해 서 물질 손실이 일어난다. 탄소 섬유와 매트릭스 사이의 결합이 잘 된 경우라면, 탄소섬유를 흑연화 열처리 시킨 GFRP의 경우가, 탄소섬유의 산화저항성 증진으로 인하여, 더 뛰어난 내삭마성을 나타낼 것으로 생각된다. 그러나 Table 2에서 볼 수 있었듯이 층간전단



(a) CFRP



(b) GFRP

Fig. 6. SEM micrographs of greenbodies after ILSS test.

(a) CFRP (b) GFRP

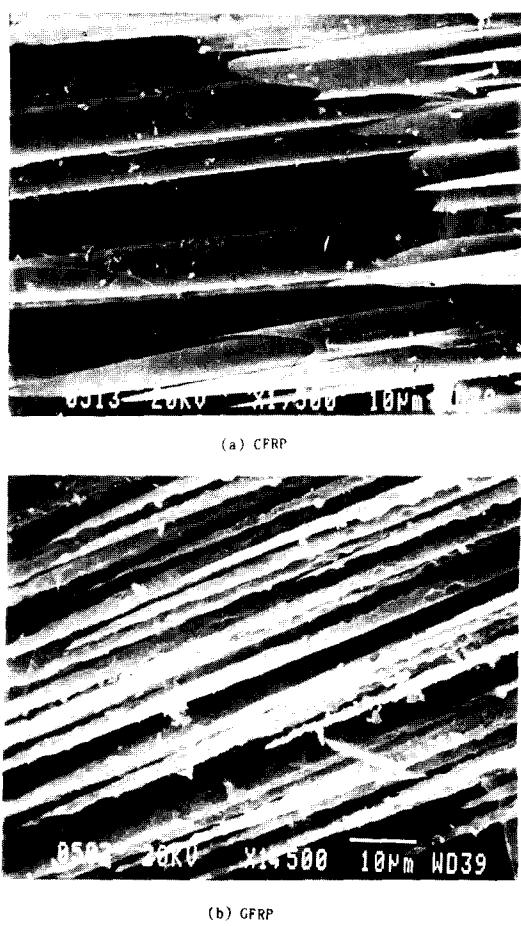


Fig. 7. SEM micrographs of greenbodies after Torch test.

(a) CFRP (b) GFRP

강도가 GFRP가 CFRP에 비하여 훨씬 더 작음을 알 수 있다. 즉 GFRP는, 고온 열처리에 의해서 탄소섬유의 산화저항성은 향상되었지만, 탄소섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력이 약하여, Fig. 7(b)에서 볼 수 있듯이, torch test시에 고속화염에 의한 기계적인 힘에 의해서 탄소섬유 주위의 매트릭스가 제거되고, 탄소섬유가 불균일하게 삭마 되는 것으로 생각된다. 한편 CFRP의 경우에는 계면결합력이 강하여, Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이, 고속화염에 의해 시편에 가해지는 기계적인 힘에 의해서 탄소섬유 주위의 매트릭스가 제거되지 않고, 매트릭스가 탄소섬유를 보호하여 매트릭스와 탄소섬유가 균일하게 삭마되는 것으로 추측된다.

torch test 결과 GFRP에 있어서 CFRP에 비하여 burnthrough time이 긴 것은, 탄소섬유를 열처리 시킨 결과 탄소섬유의 내열특성이 증진되었기 때문이라고도 생각 할 수 있으나, 주된 이유는 충간분리가 일어나서 화염의 분산이 일어났기 때문이라 생각된다. 따라서 탄소복합재의 내삭마성을 향상 시키기 위해서는, 고온 열처리에 의한 탄소 섬유의 내열성 증진도 중요하지만, 고온 열처리 후의 섬유의 계면결합력 향상도 매우 중요하다고 생각된다.

4. 결 론

1. 탄소섬유의 고온 열처리 결과, 섬유의 직경이 탄소섬유의 $6.8\mu\text{m}$ 에서 고온 열처리 섬유의 $6.4\mu\text{m}$ 로 줄어듦을 알 수 있었다.

2. XRD 및 TGA 결과로부터 2170°C 의 열처리결과 충분한 흑연화는 일어나지 않았으나, 열처리를 행한 섬유의 경우가 열처리를 행하지 않은 섬유에 비하여 내산화성이 증진되었다.

3. 단섬유 인장실험 결과 인장강도는 탄소섬유의 $(3.11 \pm 0.32) \times 10^3 \text{ MPa}$ 에서 고온 열처리 섬유의 $(1.87 \pm 0.26) \times 10^3 \text{ MPa}$ 으로 감소한 반면, 탄성계수는 탄소섬유의 $(1.94 \pm 0.06) \times 10^5 \text{ MPa}$ 에서 고온 열처리 섬유의 $(2.02 \pm 0.11) \times 10^5 \text{ MPa}$ 으로 증가함을 알 수 있다.

4. ILSS 및 Torch test 결과 GFRP가 CFRP에 비하여 계면결합 강도가 약함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. E. Fitler, "PAN-based Carbon fibers-present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters", Carbon, Vol. 27, 621(1989).
2. H.M. Syoller, J.D. Theis, B.L. Butler and M.L. Liberman, State of Art, p69, The Metallurgical Society of AIME, N.Y. (1984)
3. J.B. Donnet and R.C. Bansal, Carbon Fibers, Chapter 2, Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1984)
4. E. Fitler, High Temperature-High Pres-

- sure p. 7(1984)
5. B.F. Jones, "The effect of fiber diameter on the mechanical properties of graphite fibers manufactured from Polyacrylonitrile and Rayon", *J. Mater. Sci.*, 6, 1225(1971)
6. W. Frohs, E. Fitzer, and F. Rozploch, HT-HP ETPC Proc. 10, 19(1987)
7. E. Fitzer, "The future of Carbon/Carbon Composites", *Carbon*, Vol. 25, 163(1987).
8. D.B. Fischbach, "The Kinetics and Mechanism of Graphitization", *Chemistry and Physics of Carbon*, Volume 7, p. 1, Marcel Dekker, Inc., New York(1971).
9. D.W. McKee, "The catalyzed gasification reactions of carbon", *Chemistry and Physics of Carbon*, Volume 16, p. 2, Marcel Dekker, Inc., New York(1981).
10. G. Savage, *Carbon-Carbon Composites*, Chapter 6, CHAPMAN & HALL, London (1993)
11. Moreton, R., Watt, W., and Johnson, W., *Nature*, 222, 690(1967)
12. Johnson, D. J., and Tyson, C. N., *J. Phys. D : Appl. Phys.* 3, 526(1970)
13. Jones, B. F., and Duncan, R. G., *J. Mater. Sci.* 6, 289(1971)
14. Larsen, J. V., Smith, T.G. and Erickson, P. W. Carbon fiber surface treatment, NOLTR 71-165(1971)
15. Daukeys, R.J. *J. Adhesion* 5, 211(1973)